

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

FATENTAMT

12 Offenl gungsschrift

10 DE 43 15 269 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 15 269.4

22 Anmeldetag: 7. 5. 93

43 Offenlegungstag: 10. 11. 94

51 Int. Cl.⁵:

C 08 L 75/04

C 08 L 33/06

C 08 L 31/02

C 08 L 29/10

C 08 J 3/03

D 06 N 3/14

D 06 N 3/04

D 06 N 7/00

// C 08G 18/42, 18/48,

18/66, 18/73, 18/75,

18/10, C 08F 20/10,

2/24, 2/44, 4/30, 4/40,

C 09D 175/04, 133/06,

131/02, 129/10, 7/02,

A 41D 13/02

DE 43 15 269 A 1

71 Anmelder:

Rotta GmbH, 68169 Mannheim, DE

74 Vertreter:

Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Riedl, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schweiger, G.,
Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 81679
München

72 Erfinder:

Möbus, Helmut, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Bister,
Erhard, Dr., 64846 Groß-Zimmern, DE; Mülhaupt,
Rolf, Prof. Dr., 79104 Freiburg, DE

54 Wäßrige Polymerdispersionen und ihre Verwendung zur Herstellung wasserdampfdurchlässiger Textilbeschichtungen

57 Die Erfindung betrifft wäßrige Polymerdispersionen, die zur Herstellung wasserabweisender, wasserdampfdurchlässiger und im wesentlichen vergilbungsfreier Beschichtungen für Textilmaterialien brauchbar sind.

DE 43 15 269 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Polymerdispersionen und ihre Verwendung zur Herstellung wasserdampfdurchlässiger Textilbeschichtungen.

Unterschiedliche polymere Beschichtungssysteme, z. B. auf Basis hydrophiler Polyurethane, für textile Anwendungen sind bekannt. Man beschreitet dabei den Weg, Polyurethan-Polyharnstoffsysteme mit Polyacrylaten zu kombinieren, um auch deren Eigenschaften in Kombination zu erhalten. Mit der mechanischen Mischung von Polyurethan-Polyharnstoffdispersionen oder ihren Vorstufen mit Polyacrylatdispersionen und Füllstoffen, wie sie in der DE-A 40 22 602 beschrieben ist, werden nur ungenügend wasserdampfdurchlässige textile Beschichtungen erhalten. Diese als Schaum applizierten Coatings erfordern hohe Auflagen von 40–50 g/m² und weisen die für poröse Beschichtungen typischen Nachteile auf, siehe Chemtech 21 (1991) 11, 670.

Die DE-A 39 02 067 beschreibt (Co)Polyacrylatdispersionen mit Anteilen radikalisch polymerisierbarer Monomere, welche Ureidgruppen



im Molekül enthalten. Diese werden als Formaldehydfänger verwendet. Die erhaltenen Acrylatbeschichtungen weisen jedoch sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeiten auf.

Die DE-A 40 12 339, DE-A 40 27 971 und DE-A 40 27 743 lehren die Anwendung von (Meth)Acryloylgruppen enthaltenden Oligo- oder Polyurethanen als Lack, als Bindemittel für Überzugsmassen oder als wäßriges Bindemittelsystem und/oder Beschichtung. Die Herstellung der Oligo- oder Polyurethankomponente wird in einem organischen Lösemittel durchgeführt, wobei die Acrylatkomponente direkt in das Polyurethan eingebaut wird. Die Dispergierung bzw. Lösung in Wasser erfolgt auf Grund einer ionischen Modifizierung mit Dimethylolpropionsäure. In allen Fällen wird ein Verhältnis NCO : OH < 1 angestrebt.

Die US-A 4 730 021 bzw. die EP-A 167 188 beschreiben monoethylenisch ungesättigte Monoisocyanatverbindungen, welche in einem ersten Schritt hergestellt und in einem zweiten Schritt mit Polyisocyanaten, Polyolen, Polyaminen und anderen Verbindungen zu Polyurethanen aufgebaut werden. Diese Polyurethane sind dank des Einbaus ionischer Komponenten selbstemulgierend. Sie wirken als Schutzkolloid und ihre monoethylenisch ungesättigten Funktionalitäten können gemeinsam mit ethylenisch ungesättigten Monomeren einer Pffropfpolymerisation in Emulsion unterworfen werden. Es entstehen vorzugsweise Teilchen mit Polyurethan-Schalen und Polyacrylat-Kern. Die Teilchen weisen Pffropfraten der Acrylatmonomere von ca. 50% auf. Dieser Prozeß wird vor allem zur Einsparung der teureren Polyurethankomponente in Beschichtungen eingesetzt, in denen es auf hohe Abriebfestigkeiten ankommt. Die geforderte Abriebfestigkeit wird durch die Polyurethan-Schale der Teilchen gewährleistet.

Gemäß der US-A 5 057 569 werden trockene, feste, lipophile Polymere (z. B. Polyurethane, Polyester oder Epoxipolymere), die mindestens eine Vinylgruppe je Molekül tragen, in ethylenisch ungesättigten Monome-

ren gelöst, in Wasser dispergiert und einer Pffropfpolymerisation unter Emulsionsbedingungen unterworfen. Man erhält Polyurethane hoher Molmassen, die zur Herstellung wasserbeständiger Filme, als Bindemittel, Adhäsivkleber etc. brauchbar sind.

Die US-A 4 318 833 beschreibt Beschichtungsmassen mit hoher Beständigkeit gegen Ribildung und gegen Benzin, Glanzretention und verbesserter Adhäsion. Sie werden hergestellt, indem zunächst ein Polyurethanpräpolymer in einem üblichen Lösungsmittel gebildet und dann mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer in Kontakt gebracht wird. Anschließend wird auspolymerisiert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, waschpermanente, nicht vergilbende, wasserdampfdurchlässige Beschichtungssysteme für die Textilindustrie zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurden nun wäßrige Dispersionen auf Basis von Polymerisaten aus Polyurethanpräpolymeren und ethylenisch ungesättigten Monomeren gefunden, deren Teilchen in Form interpenetrierender Netzwerke vorliegen, und die wasserdampfdurchlässige und wasserabweisende Beschichtungen ergeben, die aus interpenetrierenden Netzwerken aufgebaut sind.

Die Erfindung betrifft daher eine wäßrige Polymerdispersion enthaltend ein Polymerisatgemisch, das in Form eines interpenetrierenden Netzwerkes vorliegt, aus

A. einem verzweigten Polyurethan, das erhältlich ist durch Umsetzung wenigstens eines Diisocyanates, das ausgewählt ist unter Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Trimethylhexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Methylen-bis(phenylen-isocyanat), Methylenbis(cyclohexylenisocyanat), dem Reaktionsprodukt aus einem Molequivalent Trimethylolpropan und drei Molequivalenten Hexamethyldiisocyanat, dem Biuret aus drei Molequivalenten Hexamethyldiisocyanat und einem Molequivalent Wasser und/oder den Triisocyanuraten des Hexamethyldiisocyanates, des Isophorondiisocyanates und/oder des Toluylendiisocyanates, mit wenigstens einem aliphatischen Polyol mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 120 und einer Funktionalität von 2,0 bis 4,0, das ausgewählt ist unter Polyesterdiolen, Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen und Gemischen davon, und Kettenverlängerung des erhaltenen Polyethan-Präpolymers, das ein NCO/OH-Verhältnis im Bereich von 1,1 bis 2,0 aufweist, mit Wasser, und

B. einem vernetzten Polymer aus mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter (Meth)Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Vinyl-C₁-C₁₂-carbonsäureestern, Vinyl-C₁-C₆-alkyläthern und Gemischen davon.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen ergeben Beschichtungen, die sich überraschenderweise dadurch auszeichnen, daß sie wasserabweisende (sperrende) und gleichzeitig wasserdampfdurchlässige Schichten auf einem Substrat darstellen, welche nicht vergilben und auf Grund ihrer Vernetzung waschpermanent sind. Sie besitzen eine relativ geringe Netzwerkdicke und niedrige Glasübergangstemperatur. Außerdem quellen sie nicht oder nur geringfügig und sind daher auch gegenüber Naßabrieb während der Wäsche und während des Tragens beständig.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich mit üblichen Verdickern zu Pasten verarbeiten. Mit diesen Pasten ist die Erzeugung von Beschichtungen möglich, in denen der Copolyester-Ether-Urethan-Harnstoff mit dem Copolyvinylester ein interpenetrierendes Netzwerk ausbildet.

Für die Herstellung des isocyanatterminierten Urethan-Präpolymers werden (Co)-polyester oder (Co)polyether eingesetzt, die wenigstens zwei isocyanatreaktive Gruppen an jeder Kette tragen.

Vorzugsweise verwendet man aliphatische Polyesterpolyole, welche statistische oder Blockcopolymerisate von Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Adipin- und Sebazinsäure darstellen, wie sie unter den Markennamen Lupraphen und SyStol (Markennamen der BASF AG) erhältlich sind oder aliphatische Polyesterdiole vom Typ des niedermolekularen Polyethylen-terephthalats und Poly-butylenterephthalats, Mischkondensate aus Diethylenglykol, Neopentylglykol und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 50–60. Sie werden alleine oder gemeinsam mit Polyetherpolyolen vom Typ des Polyethylenglykols, Polypropylen-glykols, Poly-tetrahydroforans, Mischpolymerisaten des Ethylenglykols und Propylenglykols oder Tetrahydroforans oder des Propylenglykols mit Tetrahydrofuran oder mit Mischungen aus Polyethylenglykol und Polypropylen-glykol eingesetzt. Nach einer Variante werden Polypropylen-glykoldiole und auf Glycerin oder Trimethylolpropan gestartete Polypropylen-glykoltriole mit einem zahlenmittleren Molgewicht von 600–6000 und auf Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit gestartete Ethylenoxid-Propylenoxidsmischpolymerisate mit einem EO : PO-Verhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4 und einem zahlenmittleren Molgewicht von 1000–5000 eingesetzt.

Als Tri-, Tetra- und höherfunktionelle Polyole kommen gleichfalls Polyethylenoxide, Polypropylenoxide und Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymerisate oder-Mischpolymerisate mit einem EO : PO-Verhältnis von 9 : 1 bis 1 : 9 zur Anwendung, welche auf Ethylendiamin, Hexamethyldiamin oder auf N-Alkylderivaten von Diaminen gestartet wurden. Solche Polyole sind z. B. unter den Markennamen Tetronic und Tetronic R der BASF, Genapol PN der Firma Hoechst und Ethoduomeen der Firma Akzo bekannt.

Die Verwendung der erwähnten Polyetherpolyole bzw. der Polyethylen- oder Polypropylen-glykole als alleinige Polyolkomponente ist bevorzugt, insbesondere die Verwendung von Polyethylenglykolen.

Die Funktionalität der Polyole liegt im Bereich von durchschnittlich 2,0–4 Hydroxylgruppen je Molekül, vorzugsweise 2,1–3,0. Ihre durchschnittliche Hydroxylzahl liegt im Bereich von 15–120, vorzugsweise 20–105. Die mittlere Funktionalität der Polyesterpolyole liegt dabei im Bereich von 2,0–2,9, vorzugsweise 2,1–2,8 Hydroxygruppen pro Molekül. Ihre Hydroxylzahl liegt vorzugsweise im Bereich von 45–65.

Die Polyetherpolyole oder die Gemische unterschiedlicher Polyetherpolyole haben eine durchschnittliche Funktionalität von insbesondere 2,05–2,9 Hydroxylgruppen je Molekül. Ihre Hydroxylzahl liegt im Bereich von 15–120, vorzugsweise 28–112. Ihr zahlenmittleres Molekulargewicht liegt vorzugsweise im Bereich von 100 bis 20 000, insbesondere 400 bis 10 000.

Nach einer Variante der erfindungsgemäßen Dispersionen werden neben höhermolekularen Polyesterpolyolen und Polyetherpolyolen auch oligomere oder höhermolekulare Polycarbonate und Polycaprolaktone so-

wie niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol 1,2 Propandiol, 1,3 Propandiol, 1,4 Butandiol, 1,6 Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Di(trimethylolpropan) und Dipentaerythrit dem Polyolgemisch in einer solchen Menge zugesetzt, daß eine durchschnittliche Funktionalität von 2,05–2,9, vorzugsweise 2,1–2,7 und eine durchschnittliche Hydroxylzahl von 20–105, vorzugsweise 22–95 gewahrt bleibt.

Weitere Beispiele für solche niedermolekularen Polyole sind hydrophilisierende bzw. hydrophobisierende Diole und Triole, wie N-Methyldiethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin und andere Alkyl- oder substituierte Alkyldiethanolamine, Triethanolamin und N-Methyldiisopropylamin und ihre Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, z. B. Essigsäure p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder Dimethylolpropionsäure und deren Kalium- und Natriumsalze. Hydrophobierende Komponenten sind z. B. Trimethylolpropanmonocaprylat oder Pentaerythritdistearat.

In anderen Varianten der erfindungsgemäßen Dispersionen werden hydrierte, teilhydrierte oder nichthydrierte Polybutadien-Diole, z. B. Kuraray Liquid, Polysiloxan-Diole, z. B. Baysilone OF/OH der Bayer AG, Polycarbonat-Diole und/oder auf Diolen oder Polyolen gestartete Polylactone eingesetzt.

Als Isocyanatkomponenten zur Herstellung der isocyanatterminierten Polyester-Ether-Urethanpräpolymere oder der isocyanatterminierten Polyester-Ether-Urethan-Harnstoffpräpolymere werden handelsübliche Polyisocyanate verwendet. Geeignete Polyisocyanate sind Tetra- und Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Methylen-bis(phenylenisocyanat), Methylen-bis(cyclohexylenisocyanat), das Reaktionsprodukt aus 1 Molequivalent Trimethylolpropan und 3 Molequivalenten Hexamethyldiisocyanat, das Biuret aus 3 Molequivalenten Hexamethyldiisocyanat und 1 Molequivalent H_2O , die Triisocyanurate des Hexamethyldiisocyanats, des Isophorondiisocyanats und/oder des Toluylendiisocyanats, vorzugsweise Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Methylen-bis(cyclohexylenisocyanat).

Erfindungsgemäß werden zur Herstellung der Präpolymerlösungen so viel NCO-Funktionen zugesetzt, daß ein Verhältnis von NCO zu OH $> 1,1$ und < 2 , vorzugsweise $\leq 1,75$ eingestellt wird. Durch dieses Verhältnis wird gewährleistet, daß keine freien niedermolekularen Diisocyanate im Reaktionsgemisch verbleiben und je Präpolymermolekül durchschnittlich mehr als zwei Urethangruppen enthalten sind.

In einer Variante der erfindungsgemäßen Präpolymere und der erfindungsgemäßen Dispersionen werden bei Wahrung der oben genannten Grenzen der Hydroxylzahlen, Funktionalitäten und Verhältnisse der reaktiven Gruppen zueinander niedermolekulare Polyole eingesetzt, die ionische oder ionogene Gruppen tragen und die nachfolgende Dispergierung der Präpolymerlösung in Wasser erleichtern. Ein Beispiel für solche Substanzen ist die Dimethylolpropionsäure.

Die α,β -ethylenisch ungesättigten Verbindungen können allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Erfindungsgemäß brauchbare Verbindungen sind (Meth)acrylsäure- C_1-C_{12} -alkylester, Ester des Vinylalkohols mit C_1-C_{12} -Alkancarbonsäuren und Vinyl- C_1-C_6 -alkylether, z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Ethylhexyl-, Dodecyl(meth)acrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Vinylversat, sowie Methyl-, Et-

hylvinylether etc. Bevorzugt sind die Vinylester, insbesondere Vinylacetat.

Gemäß einer Ausführungsform kommen 10—85 Gew.-% Vinylester zusammen mit 0,1—35 Gew.-% Di-C₁—C₆-Alkylester von α,β -ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder 0—89,9 Gew.-% anderer Comonomere zur Anwendung. Geeignete Diester sind diejenigen der Gruppe der Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Zitronsäure vorzugsweise Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Dipropylmaleinat, Dibutylmaleinat, Diisobutylmaleinat, Dipentylmaleinat, Diisopentylmaleinat, Dineopentylmaleinat, Dihexylmaleinat, Diethylhexylmaleinat, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, Dipropylfumarat, Dibutylfumarat, Diisobutylfumarat, Dipentylfumarat, Diisopentylfumarat, Dineopentylfumarat, Dihexylfumarat, Diethylhexylfumarat, Dimethylitaconat, Diethylitaconat, Dipropylitaconat, Dibutylitaconat, Diisobutylitaconat, Dipentylitaconat, Diisopentylitaconat, Dineopentylitaconat, Dihexylitaconat, Diethylhexylitaconat, Dimethylzitronat, Diethylzitronat, Dipropylzitronat, Dibutylzitronat, Diisobutylzitronat, Dipentylzitronat, Diisopentylzitronat, Dineopentylzitronat, Dihexylzitronat, Diethylhexylzitronat.

In einer bevorzugten Variante verwendet man Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder Vinylversat und Dimethylmaleinat und/oder Dimethylfumarat und/oder Diethylmaleinat und/oder Diethylfumarat.

Als andere Comonomere verwendet man vorzugsweise 4,9—55% Acrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Zitronsäure, Ester der Acrylsäure, Ester der Methacrylsäure, Acrylonitril, Derivate des Acrylamid, Derivate des Methacrylamids, Ether des Vinylalkohols, N-substituierte Vinylamine und/oder vinylaromatische Verbindungen, vorzugsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Dodecylacrylat, Oleylacrylat, Stearylacrylat, Methylmethacrylat, N-(Methoxymethyl)acrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-(Butoxymethyl)acrylamid, N-(Methoxymethyl)methacrylamid, N-(Ethoxymethyl)methacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isobutylvinylether, Octadecylvinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, Triethylen glykolmethylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Cyclohexylvinylether, Tertiärbutylvinylether, Tertiäramylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, Styrol, α -Methylstyrol.

Für die Verwendung als wasserdampfdurchlässige, wasserabweisende Beschichtung für Textilmaterialien ist der Grad der Hydrophilie des Polymerisates B von Bedeutung. Um die Hydrophilie des Polymerisates in gewünschter Weise einzustellen, baut man Einheiten ein, die von hydrophilisierenden Comonomeren abgeleitet sind. Dabei kann es sich um die bereits oben erwähnten Comonomere handeln, wobei Acrylsäure, Fumarsäure, die Alkalimetallsalze der Vinylsulfonsäure und der Vinylphosphonsäure, welche hydrophilisierende Komponenten mit anionischem Charakter sind, bevorzugt sind. Der Einsatz von Acrylsäure und Fumarsäure bewirkt eine leichtere Emulgierbarkeit der Polyurethanpräpolymere in der wässrigen Phase sowie eine verminderte Gelneigung dieser Präpolymere.

Nicht-ionische bzw. nicht-ionogene hydrophilisierende Comonomere sind substituierte Phosphonomethyl(meth)acrylamide, z. B. N-(Dimethylphosphonomethyl)acrylamid und -methacrylamid. Der Zusatz der substituierten Phosphonomethylsäureester ist auch von Vorteil für die Verbesserung der Vergilbungsbeständigkeit der resultierenden Beschichtung.

Geeignete hydrophilisierende Comonomere sind auch Hydroxymethyl-derivate von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (die auch zur Vernetzung des Polymerisates dienen), wie Hydroxymethyl(meth)acrylsäure oder N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid.

Das hydrophilisierende Comonomer kommt im allgemeinen in einer Menge von 0,1—15 Gew.-%, vorzugsweise 1—8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisates, zur Anwendung. Da die erwähnten Hydroxymethyl-Comonomere wasserlöslich sind und sich daher hauptsächlich in der wässrigen Phase orientieren, hat es sich als nützlich erwiesen, diese Verbindungen in Form ihrer verätherten Derivate einzusetzen, beispielsweise N-(methoxymethyl)acrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-(Ethoxymethyl)methacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid.

Die Zugabe der polyfunktionellen Komponente C erfolgt, um eine Vernetzung des Polymerisates zu bewirken. Vorzugsweise verwendet man aliphatische C₃—C₆-Polyalkohole mit mindestens drei OH-Gruppen oder Hydroxymethyl-derivate von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylester, (Meth)acrylamid. Geeignete Beispiele sind Triole, Tetrole oder Hexole und Derivate davon, wie Trimethylolpropanpentytrit, Trimethylpropanpentytrit, Sorbit, Hydroxymethylcrotonsäure, Allylalkohol und vorzugsweise Hydroxymethyl(meth)acrylsäure oder N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid.

Sowohl die wasserlöslichen als auch die hydrophoben Vernetzkomponenten haben vorrangig die Aufgabe, die linearen Macromoleküle der Polymere auf Basis der Komponente B, welche das Netzwerk der Polyester-Ether-Urethan-Harnstoffe durchdringen, untereinander zu vernetzen und somit die Ausbildung des (Semi-)interpenetrierenden Netzwerkes zu bewirken.

Die Herstellung des Polyurethan-Präpolymers erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise, beispielsweise nach dem in der US-A 4 318 833 beschriebenen Verfahren. Die Isocyanatkomponente wird dabei mit der Polyolkomponente in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Aceton, Methyläthylketon etc. bis zu einer Endviskosität von 1—50 Pa·s, vorzugsweise 10—40 Pa·s und insbesondere 20—35 Pa·s, innerhalb von 3—10 Stunden bei Temperaturen von 60—90°C umgesetzt. Es werden übliche Katalysatoren eingesetzt, beispielsweise zinnorganische Verbindungen und/oder tertiäre Amine. Es ist jedoch möglich, ohne Katalysator zu arbeiten. Das erhaltene Polyurethan-Präpolymer wird dann zur Kettenverlängerung in Wasser während eines Zeitraums von etwa 10—60 Minuten dispergiert und das Lösungsmittel gewünschtenfalls entfernt. Die Zugabe der ethylenisch ungesättigten Verbindung sowie der Komponente C kann vor oder nach der Dispergierungsstufe erfolgen.

Nach einer bevorzugten Variante ist es möglich, nach dem Erreichen einer konstanten Isocyanatzahl in der Polyurethanpräpolymerlösung das Lösungsmittel, z. B. Aceton, durch die ethylenisch ungesättigte Verbindung zu ersetzen, indem das Aceton abdestilliert wird.

Das Dispergieren erfolgt in üblicher Weise, z. B. mittels Emulgator-Scherkraftverfahren, unter Verzicht auf Zusätze von Kettenverlängerungsmitteln wie primäre, sekundäre Di- oder Polyamine und/oder tertiäre Amine, welche im Anwendungsfall vergilbende Systeme ergeben. Üblicherweise wird während des Dispergierens gekühlt.

Die Dispergierung erfolgt im allgemeinen unter Verwendung von Emulgatoren. Nichtionische Tenside haben sich als Emulgatoren für die Dispergierung der Prä-

polymere in der wäßrigen Phase als am besten geeignet erwiesen. Geeignete Emulgatoren sind gesättigte und ungesättigte Fettalkoholethoxylate mit 8–15 C-Atomen im Fettalkylrest, Alkylphenoethoxylate mit 6–13 C-Atomen im Alkylrest und 4–100 Ethylenoxideinheiten, vorzugsweise Laurylalkoholethoxylate, Isotridekanoethoxylate sowie Nonylphenoethoxylate mit 6–50 Ethylenoxideinheiten.

Gut geeignet sind auch Gemische solcher Emulgatoren aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Komponente im Verhältnis 1 : 5 bis 5 : 1, z. B. aus einem Teil Laurylalkohol 4 EO und drei Teilen Laurylalkohol 40 EO. Die Emulgatoren werden in einer Gesamtmenge von 0–15 Masseprozent der Voremulsion, vorzugsweise 0,8–10 Masseprozent der Voremulsion eingesetzt.

Gut geeignet als Emulgatoren sind auch Ester und ethoxilierte Ester des Sorbitans wie sie unter den Marken Tween und Span angeboten werden. Vorzugsweise Tween 20 und Span 60 im Verhältnis 1 : 1–1 : 7. Besonders vorzugsweise werden 3–15% des hydrophoben Emulgators durch Oleylsarcosid ersetzt.

Diese erhaltenen Voremulsionen sind lagerstabil, ohne Sedimentation und mit geringer Veränderung der Teilchengrößenverteilung über die Zeit von bis zu 14 Tagen.

Die so hergestellten Emulsionen enthalten die α,β -ethylenisch ungesättigten Verbindungen B. Sie stellen also Voremulsionen für den nachfolgenden Schritt der radikalischen Polymerisation dar und besitzen eine durchschnittliche Teilchengröße von 100–400 nm bei einer Teilchengrößenverteilung von durchschnittlich 3–6. Die Voremulsionen sind bei Raumtemperatur bis zu 2 Wochen lagerstabil. Die Konzentration der nicht-wäßrigen Komponenten beträgt 30–55 Gew.-%, vorzugsweise 35–45 Gew.-%.

Unmittelbar im Anschluß an das Emulgieren der Präpolymerlösung oder zu einem späteren Zeitpunkt erfolgt die Polymerisation der α,β -ethylenisch ungesättigten Verbindungen in der Voremulsion.

Die Emulsionspolymerisation verläuft nach an sich bekannten Prinzipien der radikalischen oder Redox-Polymerisation im Temperaturbereich von 40–80°C, vorzugsweise als Redox-Polymerisation bei Temperaturen von 40–60°C. Als Starter werden übliche anorganische Peroxide, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat oder anorganische und organische Peroxide z. B. tert-Butylperpivalat eingesetzt. Redox-Polymerisationen werden mit anorganischen Peroxiden und bekannten Katalysatoren z. B. Rongalit C ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$) durchgeführt. Auch der Einsatz von Wasserstoffperoxid ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeichnen sich durch Teilchengrößen von 90–1000 Nanometer, vorzugsweise 100–450 Nanometer und eine Teilchengrößenverteilung von 1–4 aus, d. h. im Verlauf der Emulsionspolymerisation verringert sich der Teilchendurchmesser und die Teilchengrößenverteilung wird enger. Der Feststoffgehalt der Emulsionen beträgt 20–50%, vorzugsweise 23–40%, besonders vorzugsweise 27–37%. Die Dispersionen können auch übliche Zusätze enthalten, z. B. Emulgatoren, Füllstoffe, Stabilisatoren, optische Aufheller und Verdickungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen bilden an der Luft transparente Filme. Zum Auftragen auf Textilmaterialien werden daraus mit handelsüblichen Verdickern Pasten mit Viskositäten von $\geq 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ für den ersten Strich und $\geq 2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ für den zweiten und folgende Striche hergestellt. Als geeignete Verdicker erwiesen sich

sowohl modifizierte Cellulosen als auch Polyacrylat-, Polyurethan- und Polyethylenoxid-basierende Verdicker.

Die so hergestellten Pasten werden in üblicher Weise, z. B. mittels Luft- oder Walzenrakel, auf Textilmaterialien aufgetragen. Vorzugsweise werden mehrere Schichten aufgetragen. Dabei können eine oder mehrere der Schichten geschäumt oder geschäumt und anschließend verpreßt werden. Die Auflagen betragen je nach Anzahl der aufgetragenen Beschichtungslagen 10–100 g Feststoff/m², vorzugsweise 11–60 g Feststoff je m². Es ist zweckmäßig, den Wasseranteil der Beschichtungen bei Temperaturen von 80–120°C zu entfernen, bevor durch Kondensation bei 130–200°C, vorzugsweise 140–170°C, insbesondere bei 150–165°C, die Ausbildung des interpenetrierenden Netzwerkes in der Beschichtung abgeschlossen wird.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen stellen dichte Membranen dar, die beständig gegenüber Maschinenwäschen bei 40°C mit üblichen Haushaltswaschmitteln sind, Wassersäulen von 500 bis > 1500 mm standhalten und Wasserdampfdurchlässigkeiten nach der Becher-Methode des Bekleidungsphysiologischen Instituts Hohenstein von 12–25, vorzugsweise 15–25 g/m²/mbar haben. Der Wasserdampfdurchgangswiderstand ist $< 200 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \times \text{mbar} \times \text{W}$.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Zusammensetzung, Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen ohne die Erfindung zu begrenzen.

Beispiel 1

A) Herstellung einer Präpolymerlösung

In einen trockenen, stickstoffgespülten 250 ml Vierhalskolben mit Blattrührer, Thermometer, Rückflußkühler und Trockenrohr werden bei Raumtemperatur 9,6 g Hexamethylenisocyanat mit 25 g wasserfreiem Polyethylenglycol 1000 und 25 g eines wasserfreien aliphatischen Polyesters aus Adipinsäure, Diethylenglykol und einem aliphatischen Triol mit einer OH-Zahl von 60 und einer durchschnittlichen Funktionalität von 2,5 gegeben. Nach der Zugabe von 0,15 g Dibutylzinndilaurat wird innig gemischt und 100 g Aceton als Lösungsmittel zugegeben. Nach Erwärmen auf 65°C wird 5 Stunden gerührt. Anschließend werden 86,3 g Vinylacetat 2 g Diethylfumarat, 25 g Butylacrylat zugegeben und über eine 1,5 in Vigreux-Kolonne wird Aceton langsam abdestilliert. Die zähe, blasige und trübe Lösung wird auf 40°C gekühlt, es werden 3 g Nonylphenoethylat (6 EO) zugefügt und weitere 10 Minuten gerührt.

B) Herstellen der Voremulsion

In einem Becherglas werden 380 g Wasser, 0,5 g Ammoniumperoxy-sulfat, 4,6 g 50%ige wäßrige Lösung N-Methylolacrylamid, 4 g Essigsäure und 8,8 g Nonylphenoethoxylat (30 EO) verrührt, anschließend im Eisbad auf 5°C gekühlt und darin wird die Präpolymerlösung eingetragen und unter Zuhilfenahme eines handelsüblichen Schnellmischers mulgiert. Die Teilchengröße/Teilchengrößenverteilung lautet 290/6, die Viskosität der Voremulsion ist 160 mPa·s.

36 g der Voremulsion, vermischt mit 110 g Wasser werden in einem 1-l-Polymerisationsgefäß mit Rückflußkühler, Stickstoffspülung, Impellerrührer und 2 Tropftrichtern vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Aus dem ersten Tropftrichter werden langsam innerhalb von 4 Stunden 0,5 g Rongalit C gelöst in 25 g Wasser, zuge- 5 tropft. Nach dem Beginn der exothermen Reaktion läßt man innerhalb einer Stunde die testliche Voremulsion aus dem zweiten Tropftrichter zulaufen. Durch anfängliches Kühlen und späteres Heizen wird die Temperatur konstant bei $50 \pm 1^\circ\text{C}$ gehalten.

Feststoffgehalt der Dispersion: 28,1%,
Teilchengröße/Teilchenverteilung: 175/5, Viskosität der 10 fertigen Dispersion: 96,5 mPa·s.

D) Herstellung einer Paste, Textilbeschichtung

In 100 g der unter C) hergestellten Dispersionen werden 6 g eines handelsüblichen Verdickers (ROTT-COA- 20 TING 1227) auf Basis Polyethylenoxid mittels Dispersierscheibe eingerührt. Die Viskosität der Paste beträgt ca. 20 bzw. 2 Pa·s.

Ein Polyamidstoff mit einem Warengewicht von 65 g/m² wird mit einem handelsüblichen Fluorcarbonharz (DIPOLIT 457 der Firma ROTTA GmbH) bei einem Flottengehalt von 25 g/l und einer Naßaufnahme von 70% vorimprägniert und bei 120°C/90 s einer Trocknung unterzogen. 25 30

Auf den gespannten Stoff werden mit scharfem Luftrikel je ein Strich der beiden Pasten mit Zwischentrocknung bei 100°C nach jedem Strich aufgebracht und bei 160°C 3 min auskondensiert.

Die glatte, weiche Beschichtung weist eine Wassersäule von 980 mm vor und 460 mm nach 5 x 40°C-Maschinenwäschen mit einem handelsüblichen Waschmittel auf. Die Wasserdampfdurchlässigkeit mit der Bechermethode beträgt entsprechend 16,0 und 12,3 bei einer Auflage von 14,5 g/m². 35 40

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird nach der Präpolymerherstellung das Aceton nach der Zugabe von 72 g Vinylacetat, 20 g Butylacrylat und 0,5 g Acrylsäure eingesetzt. Die Starter/Katalysatormengen werden auf 0,4 g Ammoniumperoxysulfat und 0,2 g Rongalit C reduziert. 45

Die vergleichsweise steife Beschichtung weist eine Wassersäule > 1000 vor der Wäsche bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 17 und eine Wassersäule von 700 m bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 12,5 nach 5 Maschinenwäschen bei 40°C auf. 50

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wird nach der Präpolymerherstellung das Aceton nach der Zugabe von 72 g Vinylacetat 20 g Butylacrylat 2 g Diethylfumarat und 0,5 g Acrylsäure abdestilliert. Die Starter/Katalysatormengen werden auf 0,4 g Ammoniumperoxysulfat und 0,2 g Rongalit C reduziert. 55 60

Die vergleichsweise steife Beschichtung weist eine Wassersäule > 1000 vor der Wäsche bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 17 und eine Wassersäule von 700 m bei einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 12,5 nach 5 Maschinenwäschen bei 40°C auf. 65

Analog Beispiel 1 werden je 68,6 g des Polyesterpolyols und des Polyetherpolyols sowie zusätzlich 17,8 g eines Polydimethylsiloxans mit einer Molmasse von 3000 und zwei endständigen Propylalkoholfunktionen, 40 g Hexamethyldiisocyanat, 272 g Vinylacetat, 76,8 g Butylacrylat, 0,4 g Dibutylzinndilaurat, 3,4 g bzw. 14,8 g der Emulgatoren, 1270 g Wasser, 11,8 g Essigsäure, 15,3 g N-Methylolacrylamid, 1,2 g Ammoniumperoxodisulfat und 0,6 g Rongalit C, welches in 80 ml Wasser gelöst war, eingesetzt.

Feststoffgehalt der Dispersion: 30,8%, Teilchengröße/Teilchengrößenverteilung: 171/4, Viskosität der fertigen Dispersion: 39 mPa·s, Wassersäule und Wasserdampfdurchlässigkeit vor der Wäsche ≥ 1000 bzw. 17,0, Wassersäule und Wasserdampfdurchlässigkeit nach 5 Maschinenwäschen 605 bzw. 12,4.

Patentansprüche

1. Wäßrige Polymerdispersion, enthaltend ein Polymergemisch, das in Form eines interpenetrierenden Netzwerkes vorliegt, aus

A. einem verzweigten Polyurethan, das erhältlich ist durch Umsetzung wenigstens eines Polyisocyanates, mit wenigstens einem aliphatischen Polyol mit einer Hydroxylzahl von 15 bis 120 und einer Funktionalität von 2,0 bis 4,0, das ausgewählt ist unter Polyesterdiolen, Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen und Gemischen davon, und Kettenverlängerung des erhaltenen Polyurethan-Präpolymers, das ein NCO/OH-Verhältnis im Bereich von 1,1 bis 2,0 aufweist, mit Wasser, und

B. einem vernetzten Polymerisat mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die ausgewählt ist unter (Meth)Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylestern, Vinyl-C₁-C₁₂-carbon-säureestern, Vinyl-C₁-C₆-alkyläthern und Gemischen davon.

2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Diisocyanat um Hexamethyldiisocyanat, Methylen-bis(cyclohexylenisocyanat) und/oder Isophorondiisocyanat handelt.

3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol eine Hydroxylzahl von 45 bis 65 und eine Funktionalität von 2,1 bis 2,8 aufweist.

4. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Homo- oder Copolymer des Ethylen- oder Propylenoxids mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 20 000 ist.

5. Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Homo- oder Copolymers im Polyurethan im Bereich von 10 bis 90 Gew.-% liegt.

6. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Präpolymer ein NCO/OH-Verhältnis im Bereich von 1,1 bis 1,75, aufweist.

7. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerung mit Wasser in Gegenwart einer Komponente B eines mehrwertigen Alkohols erfolgt, welcher ausgewählt ist unter Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Pro-

pandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di(trimethylolpropan), Dipentaerythrit, Triethanolamin und Triethanolammoniumacetat.

8. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch ungesättigte Verbindung ausgewählt ist unter Ethylhexylacrylat, Vinylacetat und Mischungen davon, die 50 bis 99 Gew.-% Vinylacetat enthalten.

9. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat B eine vernetzende Komponente C umfaßt, die von einer polyfunktionellen Verbindung mit aktiven Wasserstoffatomen abgeleitet ist, die ausgewählt ist unter aliphatischen Triolen, Tetrolen und Hexolen, und Derivaten davon, und Hydroxymethylderivaten von (Meth)Acrylsäure und den Derivaten davon.

10. Dispersion nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die polyfunktionelle Verbindung ausgewählt ist unter Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid, N-Methoxymethyl(meth)acrylamid, N-Butoxymethyl(meth)acrylamid.

11. Dispersion nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponenten A + C bezogen auf die Gesamtmenge an A, B und C, im Bereich von 10 bis 70% liegt.

12. Dispersion nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponente A, bezogen auf die Summe aus A + C, im Bereich von 40 bis 99 Gew.-% liegt.

13. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat B eine hydrophilisierende Komponente umfaßt.

14. Dispersion nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilisierende Komponente von einem Comonomer abgeleitet ist, das ausgewählt ist unter (Meth)acrylsäure, Fumarsäure und (Dimethylphosphonomethyl)(meth)acrylamid.

15. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem Emulgatoren, Füllstoffe, Stabilisatoren, optische Aufheller, Verdickungsmittel und/oder wasserabweisende Mittel enthält.

16. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Feststoffgehalt von 10 bis 60 Gew.-% aufweist.

17. Verwendung der Dispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche als wasserdampfdurchlässige, wasserabweisende Beschichtung für Textilmaterialien.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mehrere Schichten umfaßt, wobei mindestens eine der Schichten geschäumt und anschließend verpreßt worden ist.

19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, die Schichten unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen.

20. Beschichtetes Textilmaterial, erhältlich durch Auftragen einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 16 auf ein Textilmaterial.

- Leerseite -